

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

19.08.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2003年 7月15日

出 願 番 号
Application Number: 特願2003-274418
[ST. 10/C]: [JP2003-274418]

出 願 人
Applicant(s): 電気化学工業株式会社

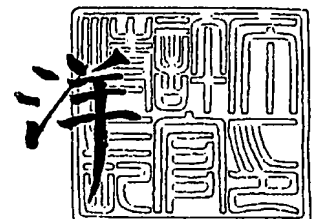
REC'D 07 OCT 2004

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 9月24日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 A103970
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B32B 7/02
B32B 27/00

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 6 電気化学工業株式会社 千葉工場内
【氏名】 戸谷 英樹

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 6 電気化学工業株式会社 千葉工場内
【氏名】 佐藤 英次

【発明者】
【住所又は居所】 千葉県市原市五井南海岸 6 電気化学工業株式会社 千葉工場内
【氏名】 島 裕士

【特許出願人】
【識別番号】 000003296
【氏名又は名称】 電気化学工業株式会社
【代表者】 晝間 敏男

【手数料の表示】
【予納台帳番号】 028565
【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 要約書 1

【書類名】 特許請求の範囲**【請求項 1】**

下記の (a) を 20～100 質量部、(b) を 0～80 質量部含有する発泡層を少なくとも 1 層と、非発泡熱可塑性樹脂層を少なくとも 1 層有することを特徴とする熱収縮性多層フィルム (但し、(a) と (b) の合計量を 100 質量部とする)。

(a) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの比が 50～90:50～10 であるブロック共重合体

(b) 下記の (i) 乃至 (iv) から選ばれた少なくとも 1 種のビニル芳香族炭化水素系重合体

(i) ビニル芳香族炭化水素重合体

(ii) ビニル芳香族炭化水素と (メタ) アクリル酸からなる共重合体

(iii) ビニル芳香族炭化水素と (メタ) アクリル酸エステルからなる共重合体

(iv) ゴム変性スチレン系重合体

【請求項 2】

(a) ブロック共重合体がスチレン-ブタジエンブロック共重合体で、(b) ビニル芳香族炭化水素系重合体がポリスチレン、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メチルメタクリレート共重合体、スチレン-nブチルアクリレート共重合体、スチレン-nブチルアクリレート-メチルメタクリレート共重合体及び耐衝撃性ポリスチレン (HIPS) から選ばれた少なくとも 1 種の重合体を用いることを特徴とする請求項 1 記載の熱収縮性多層フィルム。

【請求項 3】

三層以上である場合の少なくとも 1 つの外層または二層である場合の他層が下記の (b') ビニル芳香族炭化水素系重合体から形成された層であることを特徴とする請求項 3 記載の熱収縮性多層フィルム。

(b') 下記の (i') ～ (v') から選ばれた少なくとも一種のビニル芳香族炭化水素系重合体、

(i') ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体

(ii') ビニル芳香族炭化水素重合体

(iii') ビニル芳香族炭化水素と (メタ) アクリル酸からなる共重合体

(iv') ビニル芳香族炭化水素と (メタ) アクリル酸エステルからなる共重合体

(v') ゴム変性スチレン系重合体

【請求項 4】

熱収縮率が 70℃ 10 秒間で 10% 以上であること特徴とする請求項 1～3 のいずれか 1 項記載の熱収縮性多層フィルム。

【請求項 5】

自然収縮率が 40℃ 7 日間で 2.5% 以下であること特徴とする請求項 1～4 のいずれか 1 項記載の熱収縮性多層フィルム。

【請求項 6】

請求項 1～5 のいずれか 1 項記載の熱収縮性多層フィルムからなることを特徴とする熱収縮性ラベル。

【請求項 7】

請求項 6 記載の熱収縮性ラベルで被覆された容器。

【書類名】明細書

【発明の名称】熱収縮性発泡多層フィルム

【技術分野】

【0001】

本発明は、良好な熱収縮性、耐自然収縮性を有し、かつ断熱性及び印刷性に優れる熱収縮性多層フィルム、熱収縮性ラベル及びそれで被覆された容器に関する。

【背景技術】

【0002】

従来より、缶コーヒー等の自動販売には、アルミニウム製やスチール製の金属缶容器が広く使われている。これらの飲料をホット販売する場合は、例えば自動販売機の商品収納部から搬出した缶商品を、商品取出口内に配備した誘導加熱装置に導き、商品取出口から取り出す前に缶商品をホット販売温度まで急速加熱してホット商品として販売している。このホット販売の温度は、通常60℃程度が適切とされているが、その場合に金属缶を手で持つと熱過ぎる事が有り、その改善が求められている。

【0003】

このような問題を改善するための断熱性ラベルとして、発泡ポリスチレン系ラベルが提案されている（特許文献1参照）が、断熱性は良好であるものの表面の凹凸によりきれいに印刷できないという問題がある。

【特許文献1】特開平01-240473

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、上記のような状況を踏まえ、良好な収縮性能と耐自然収縮性を有し、かつ断熱性及び印刷性に優れる熱収縮性多層フィルムおよび熱収縮性ラベル及びそれで被覆された容器に関する。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、特定のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体を主体とした組成物を発泡させた層と特定の非発泡層からなる熱収縮性多層フィルム及びラベルが、良好な収縮性能と耐自然収縮性を有し、かつ断熱性及び印刷性に優れることを見出し本発明を完成するに至った。

【0006】

すなわち本発明は、下記の（a）を20～100質量部、（b）を0～80質量部含有する発泡層を少なくとも1層と、非発泡熱可塑性樹脂層を少なくとも1層有する熱収縮性多層フィルム及びラベルである（但し、（a）と（b）の合計量を100質量部とする）。

（a）ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの比が50～90：50～10であるブロック共重合体

（b）下記の（i）乃至（iv）から選ばれた少なくとも1種のビニル芳香族炭化水素系重合体

（i）ビニル芳香族炭化水素重合体

（ii）ビニル芳香族炭化水素と（メタ）アクリル酸からなる共重合体

（iii）ビニル芳香族炭化水素と（メタ）アクリル酸エステルからなる共重合体

（iv）ゴム変性スチレン系重合体

【発明の効果】

【0007】

本発明のブロック共重合体組成物を用いた熱収縮性多層フィルムは、熱収縮性、耐自然収縮性、断熱性、印刷性に優れるので、これらのフィルムは各種印刷を施したラベルやキャップシール等種々の包装用フィルムとして好適に用いることができ、特に熱いものを入れた容器のラベルに適している。

【発明を実施するための最良の形態】

【0008】

以下に本発明を詳細に説明する。

【0009】

本発明の熱収縮性多層フィルム、熱収縮性ラベルを構成するブロック共重合体またはそれを主体とするブロック共重合体組成物に用いられる各種成分は下記に示す通りである。

【0010】

本発明で使用される (a) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体に用いられるビニル芳香族炭化水素としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、*p*-tert-ブチルスチレン、2, 4-ジメチルスチレン、2, 5-ジメチルスチレン、 α -メチルスチレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセン等を挙げることができるが、特に一般的にはスチレンが挙げられる。

【0011】

本発明で使用される (a) のブロック共重合体の製造に用いられる共役ジエンとしては、1, 3-ブタジエン、2-メチル-1, 3-ブタジエン (イソプレン)、2, 3-ジメチル-1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン等が挙げられるが、特に一般的なものとしては、1, 3-ブタジエン、イソプレンが挙げられる。

【0012】

前記のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの質量比は、50/50~90/10であり、好ましくは70/30~85/15である。ビニル芳香族炭化水素の質量比が50質量%未満ではフィルムの剛性が、90質量%を超えるとフィルム製造時の延伸温度が高くなり、またフィルムの熱収縮性が劣るので実用に供せない。

【0013】

本発明で用いるブロック共重合体の構造および各ブロック部分の構造は、特に限定されない。ブロック共重合体の構造としては、ビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロック、共役ジエンを主体とする重合体ブロックからなる例えば直線型、星型等のブロック共重合体がある。また、ビニル芳香族炭化水素を主体とする重合体ブロックあるいは共役ジエンを主体とする重合体ブロック中に共重合されているビニル芳香族炭化水素は重合体ブロック中に均一に分布していても、テーパー (漸減) 状に分布していてもよい。

【0014】

(a) のブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素のブロック率に特に制限はないが、85%以下が好ましい。ブロック率が85%を超えると熱収縮性が低下するきらいがある。なお、ビニル芳香族炭化水素のブロック率は次式により求めたものである。

【0015】

$$\text{ブロック率 (\%)} = (W1/W0) \times 100$$

ここでW1は共重合体中のビニル芳香族炭化水素のブロック重合鎖の質量、W0はブロック共重合体中のビニル芳香族炭化水素の全質量を示す。また、前記式中のW1は、ブロック共重合体を公知文献「ラバーケミストリー アンド テクノロジー (Y. TANAKA, et. al., RUBBER CHEMISTRY AND TECHNOLOGY)」58, 16頁 (1985) に記載の方法でオゾン分解し、得られたビニル芳香族炭化水素重合体成分をゲルパーミエーションクロマトグラフ (以下GPCと略す) 測定して、クロマトグラムに対応する分子量を、標準ポリスチレン及びスチレンオリゴマーを用いて作成した検量線から求め、数平均分子量3, 000を超えるものをピーク面積より定量して求めた。検出器として波長を254 nmに設定した紫外分光検出器を使用した。

【0016】

本発明で使用される (a) のブロック共重合体の数平均分子量は40, 000~500, 000が好ましく、特に好ましくは80, 000~300, 000である。40, 000未満ではブロック共重合体組成物の十分な剛性と耐衝撃性が得られず、また、500, 000を超えると加工性が低下する。なお、本発明におけるブロック共重合体の数平均分子量は、ゲルパーミエーションクロマトグラフ (以下GPCと略す) を用いて常法に従っ

て求めた。

【0017】

次に、本発明の(a)のブロック共重合体の製造について説明する。(a)のブロック共重合体は、有機溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤としてビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンのモノマーを重合することにより製造できる。有機溶媒としてはブタン、ペンタン、ヘキサン、イソペンタン、ヘプタン、オクタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素、シクロペンタン、メチルシクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、あるいは、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素などが使用できる。

【0018】

有機リチウム化合物は、分子中に1個以上のリチウム原子が結合した化合物であり、例えばエチルリチウム、*n*-プロピルリチウム、イソプロピルリチウム、*n*-ブチルリチウム、*sec*-ブチルリチウム、*tert*-ブチルリチウムのような単官能有機リチウム化合物、ヘキサメチレンジリチウム、ブタジエニルジリチウム、イソプレニルジリチウムのような多官能有機リチウム化合物等が使用できる。

【0019】

本発明に用いられるビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンは、前記したものを使用することができ、それぞれ1種又は2種以上を選んで重合に用いることができる。そして、前記の有機リチウム化合物を開始剤とするリビングアニオン重合では、重合反応に供したビニル芳香族炭化水素及び共役ジエンはほぼ全量が重合体に転化する。

【0020】

本発明において(a)のブロック共重合体の分子量は、モノマーの全添加量に対する開始剤の添加量により制御できる。

【0021】

(a)のブロック共重合体のビニル芳香族炭化水素のブロック率は、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンを共重合させる際のランダム化剤の添加量により制御できる。ランダム化剤としては主としてテトラヒドロフラン(THF)が用いられるが、その他のエーテル類やアミン類、チオエーテル類、ホスホルアミド、アルキルベンゼンスルホン酸塩、カリウム又はナトリウムのアルコキシド等も使用できる。

【0022】

ランダム化剤の適当なエーテル類としてはTHFの他にジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジフェニルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジブチルエーテル等が挙げられる。アミン類としては第三級アミン、例えば、トリメチルアミン、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミンの他、環状アミン等も使用できる。その他にトリフェニルホスフィン、ヘキサメチルホスホルアミド、アルキルベンゼンスルホン酸カリウム又はナトリウム、カリウム又はナトリウムブトキシド等もランダム化剤として用いることができる。

【0023】

ランダム化剤の添加量としては、全仕込みモノマー100質量部に対し、0.001~10質量部が好ましい。添加時期は重合反応の開始前でも良いし、共重合鎖の重合前でも良い。また必要に応じ追加添加することもできる。

【0024】

その他、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンを重合缶に連続フィードするか、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンを重合缶に交互に少量ずつ分添することによってもブロック率は制御できる。

【0025】

このようにして得られたブロック共重合体は、水、アルコール、二酸化炭素などの重合停止剤を、活性末端を不活性化させるのに十分な量を添加することにより、不活性化される。得られたブロック共重合体溶液より共重合体を回収する方法としては、メタノール等の貧溶媒により析出させる方法、加熱ロール等により溶媒を蒸発させて析出させる方法(

ドラムドライヤー法)、濃縮器により溶液を濃縮した後にペント式押出機で溶媒を除去する方法、溶液を水に分散させ、水蒸気を吹き込んで溶媒を加熱除去して共重合体を回収する方法(スチームストリッピング法)等、任意の方法が採用できる。

【0026】

本発明で使用する(b)の重合体は、下記の(i)~(iv)から選ばれた少なくとも一種のビニル芳香族炭化水素系重合体であることが好ましい。

(i) ビニル芳香族炭化水素重合体

(ii) ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸からなる共重合体

(iii) ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸エステルからなる共重合体

(iv) ゴム変性スチレン系重合体

(i)のビニル芳香族炭化水素重合体としては、前記のビニル芳香族炭化水素の単独重合体または2種以上の共重合体が用いられる。特に一般的なものとしてポリスチレン、シジオタクチック構造のポリスチレン等が挙げられる。

【0027】

(ii)のビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸からなる共重合体は、前記のビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸を重合することによって得られるが、重合には各モノマーをそれぞれ1種または2種以上選んで用いることができる。

【0028】

(メタ)アクリル酸としては、アクリル酸、メタクリル酸が挙げられる。

【0029】

(iii)のビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸エステルからなる共重合体は、前記のビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸エステルを重合することにより得られるが、重合には各モノマーをそれぞれ1種または2種以上選んで用いることができる。

【0030】

(メタ)アクリル酸エステルとしては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸-n-ブチル(またはn-ブチルアクリレートと記す)、アクリル酸イソブチル、アクリル酸ヘキシル、アクリル酸(2-エチル)ヘキシル、メタクリル酸メチル(またはメチルメタクリレートと記す)、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸(2-ヒドロキシ)エチル等が挙げられる。

【0031】

前記(ii)または(iii)の共重合体は、ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸またはビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸エステルの質量比が5~99:95~1、好ましくは40~99:60~1、さらに好ましくは70~99:30~1であるモノマー混合物を重合して得られる。

【0032】

(iv)のゴム変性スチレン系重合体は、ビニル芳香族炭化水素もしくはこれと共重合可能なモノマーと各種エラストマーとの混合物を重合することによって得られる。ビニル芳香族炭化水素としては、前記(a)のブロック共重合体の製造で説明したものが用いられ、これと共重合可能なモノマーとしては、(メタ)アクリル酸、(メタ)アクリル酸エステル等が用いられる。また、エラストマーとしては、ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、スチレン-ブタジエンブロック共重合体エラストマー、クロロプレンゴム、天然ゴムなどが用いられる。

【0033】

本発明において、(a)のブロック共重合体と(b)(i)~(iv)の重合体の質量比は(a)と(b)の合計量を100として20~100:0~80であり、好ましくは40~100:0~60、さらに好ましくは50~100:0~50である。(a)のブロック共重合体が20質量部未満であると熱収縮性多層フィルムの収縮性が低下する。

【0034】

本発明に用いるブロック共重合体またはブロック共重合体組成物には、必要に応じて種々の添加剤を配合することができる。添加剤としては、各種安定剤、加工助剤、耐光性向

上剤、軟化剤、可塑剤、帯電防止剤、防曇剤、鉱油、フィラー、顔料、難燃剤、滑剤等が挙げられる。

【0035】

上記の安定剤としては、2-tert-ブチル-6-(3-tert-ブチル-2-ヒドロキシ-5-メチルベンジル)-4-メチルフェニルアクリレート、2-[1-(2-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ペンチルフェニル)エチル]-4,6-ジ-tert-ペンチルフェニルアクリレート、2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール等のフェノール系酸化防止剤、トリスノニルフェニルフォスファイト等の燐系酸化防止剤等が挙げられる。加工助剤、耐光性向上剤、軟化剤、可塑剤、帯電防止剤、防曇剤、鉱油、フィラー、顔料、難燃剤等は、一般的な公知のものが挙げられる。

【0036】

また、滑剤としては、ジメチルポリシロキサン、メチルフェニルポリシロキサン、脂肪酸、脂肪酸グリセリンエステル、脂肪酸アミド、炭化水素系ワックス等が挙げられる。本発明に用いるブロック共重合体組成物は、(a)と(b)を混合することによって得られ、その混合方法は特に規定はないが、例えばヘンシェルミキサー、リボンブレンダー、Vブレンダー等でドライブレンドしてもよく、更に押出機で溶融化してペレット化してもよい。あるいは、各重合体の製造時、重合開始前、重合反応途中、重合体の後処理等の段階で、添加してもよい。

本発明の熱収縮性フィルムは、上記の組成物を用いた発泡層を有することが必要である。発泡層の形成は、一般的に用いられている方法、すなわち、樹脂と化学発泡剤を溶融混練する際に化学発泡剤が熱分解して発生するガスで樹脂を発泡させる化学発泡法、及び押出機中で溶融した樹脂にガスを注入して発泡させる物理発泡法のいずれでも実施できる。発泡倍率に特に制限はないが、1.1~10倍が好ましく、更に好ましくは、1.2倍~5倍である。

【0037】

化学発泡法に用いられる化学発泡剤の具体例としては、重曹とクエン酸の混合物、アゾジカルボンアミド、アゾビスイソブチロニトリル、ジアゾアミノベンゼン、N,N'-ジニトロソペンタメチレンテトラアミン、N,N'-ジメチル-N,N'-ジニトロテレフタルアミド、ベンゼンスルホニルヒドラジド、p,p'-オキシビスベンゼンスルホニルヒドラジド、炭酸塩、有機酸等が挙げられるが、炭酸とクエン酸の混合物が好適に用いられ、発生する発泡ガスは炭酸ガスである。化学発泡剤の添加方法としては特に限定するものではないが、樹脂ペレットにドライブレンドする方法や、押出機のホッパー中で定量フィーダーを使用して添加する方法、或いは主原料と同じ樹脂をベースとするマスターバッチを作成し添加する方法のいずれであっても良い。化学発泡剤の添加量は、所望の発泡倍率と発泡剤の発生ガス量により適宜調整される。

【0038】

物理発泡剤の具体例としては、炭酸ガス、プロパン、ブタン、n-ペンタン、ジクロロジフルオロメタン、ジクロロモノフルオロメタン、トリクロロモノフルオロメタン、メタノール、エタノール、水等が例示されるが、安全性の面で炭酸ガスが好適に用いられる。物理発泡剤の添加方法としては、押出機の中央ゾーンまたはタンデム押出機を使用した場合は1段目押出機の中央ゾーンに供給する方法等が挙げられる。また、樹脂ペレット中に発泡ガスを含浸させたものを、押出機に投入し、発泡シートを得る方法でもよい。物理発泡剤の添加量としては、所望の発泡倍率により適宜調整される。

必要に応じて添加剤を配合する場合は、例えば前記(a)と(b)にこれら添加剤を更に所定の割合で配合し、前記と同様の混合方法によることができる。

本発明の熱収縮性多層フィルムの発泡層には、発泡層の物性を阻害しない範囲で、所望の気泡調整剤、架橋剤、発泡助剤、帯電防止剤、充填剤、滑剤、安定剤、可塑剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、顔料等を混合することができる。また、マイカ、シリカや、アルミナ、チタン酸カリウムウイスキー、酸化カルシウム、酸化チタン等の金属酸化物、木粉、タルク、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ガラス繊維、ガラスフレ

ーク、ガラスビーズ等の充填剤がある。スチール繊維、アルミニウム繊維、真鍮繊維、銅繊維、ステンレス繊維等の金属繊維、カーボン繊維、金属被覆したカーボン繊維、カーボンブラック、黒鉛粉末、金属被覆したガラス繊維等の導電性物質を添加しても良い。

【0039】

本発明の熱収縮性多層フィルムは、少なくとも一つの層が上記のブロック共重合体またはブロック共重合体組成物の発泡体で形成されていることが必要であるが、少なくとも1つの外層または二層である場合の他層が下記の(b')から形成された層であることが好ましい。

(b') 下記の(i') ~ (v') から選ばれた少なくとも一種のビニル芳香族炭化水素系重合体、

(i') ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンのブロック共重合体

(ii') ビニル芳香族炭化水素重合体

(iii') ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸からなる共重合体

(iv') ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸エステルからなる共重合体

(v') ゴム変性スチレン系重合体

(但し、前記(iii')及び(iv')においてビニル芳香族炭化水素とこのビニル芳香族炭化水素と共重合しているモノマーの質量比は5~99:95~1である。)

なお、(b')の(i')は(a)と同一でも異なってもよい。また、(b')の(ii') ~ (v')の重合体は(b)の(i) ~ (iv)の重合体と同一でも異なってもよい。

【0040】

外層または二層である場合の他層は、スチレン-ブタジエンブロック共重合体、ポリスチレン、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メチルメタクリレート共重合体、スチレン-n-ブチルアクリレート共重合体、スチレン-n-ブチルアクリレート-メチルメタクリレート共重合体、耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)、MBS樹脂、MBAS樹脂から選ばれた少なくとも1種の重合体成分で形成された層であることが更に好ましい。

【0041】

なお、MBS樹脂、MBAS樹脂は、まずポリブタジエン又はブタジエンを主成分とするスチレンとの共重合体ゴムラテックスを公知の乳化重合法で製造する。この際に、架橋剤や連鎖移動剤を使用してもよい。次に、MBS樹脂は、このゴムラテックスにスチレン、メチルメタクリレート及び/又はアルキルアクリレートを、MBAS樹脂はスチレン、メチルメタクリレート、アクリロニトリル及び/又はアルキルアクリレートを添加し、グラフト重合を行うことによって得られる。MBS樹脂、MBAS樹脂に使用されるアルキルアクリレートは、前記の(iii')ビニル芳香族炭化水素と(メタ)アクリル酸エステルからなる共重合体で述べたアルキルアクリレートが挙げられる。

【0042】

本発明の熱収縮性多層フィルムは、表裏層用、中間層(内層)用に上記の樹脂を各々押出機で熔融し、それをダイ内又はフィードブロック等で多層化後、一軸、二軸あるいは多軸に延伸することによって得られる。

【0043】

熱収縮性多層フィルムで用いられるダイは、Tダイ、環状ダイ等公知のものが使用できる。一軸延伸の例としては、押し出されたシートをテンターで押し出し方向と直交する方向に延伸する方法、押し出されたチューブ状フィルムを円周方向に延伸する方法等が挙げられる。二軸延伸の例としては、押し出されたシートをロールで押し出し方向に延伸した後、テンター等で押し出し方向と直交する方向に延伸する方法、押し出されたチューブ状フィルムを押し出し方向及び円周方向に同時又は別々に延伸する方法等が挙げられる。なお、多層フィルムの内層は一層である必要はなく、二層以上であっても勿論よい。

また、本発明の多層フィルムの層比について特に制限はないが、非発泡層が全体の厚みの5%以上あることが、良好な印刷性を得るために好ましい。

【0044】

本発明において、延伸温度は60～120℃が好ましい。60℃未満では延伸時にフィルムが破断してしまい、また、120℃を越える場合は良好な収縮特性が得られないため好ましくない。特に好ましいのは、フィルムを構成する組成物のガラス転移温度 (T_g) に対して、 $T_g + 5^\circ\text{C} \sim T_g + 20^\circ\text{C}$ の範囲である。多層フィルムの場合は、 T_g が最も低い層の重合体組成物の T_g に対して、 $T_g + 5^\circ\text{C} \sim T_g + 20^\circ\text{C}$ の範囲が特に好ましい。

【0045】

なお、ガラス転移温度 (T_g) は損失弾性率のピークの温度から求めたものである。

【0046】

延伸倍率は、特に制限はないが、1.5～8倍が好ましい。1.5倍未満では熱収縮性が不足してしまい、また、8倍を越える場合は延伸が難しいため好ましくない。これらのフィルムを熱収縮性ラベルや包装材料として使用する場合、熱収縮率は70℃10秒間で10%以上であることが好ましい。熱収縮率が10%未満では収縮時に高温が必要となるため、被覆される物品に悪影響を与えてしまう怖れがある。好ましい熱収縮率は同温度で15%以上である。また、自然収縮率が40℃7日間で2.5%以下であることが好ましい。また、フィルムの厚さは10～300 μm が好適であり、更に好ましくは50～200 μm である。

【0047】

本発明の熱収縮性多層フィルムの用途としては、熱収縮性ラベル、熱収縮性キャップシール等が特に好適であるが、その他、包装フィルム等にも適宜利用することができる。

【0048】

熱収縮性ラベルは、公知の方法により作製することができ、例えば延伸フィルムを延伸した方向を円周方向にして、溶剤シールすることにより作製することができる。

【0049】

本発明の熱収縮性多層フィルムが熱収縮性ラベルとして用いられる場合の容器は、特に限定されないが、ぶりき製、TFS製、アルミニウム製等の金属缶容器（3ピース缶及び2ピース缶、または蓋付のボトル缶等）、ガラス製の容器またはポリエチレンテレフタレート（PETと略称される）製の容器等が好ましく用いられる。また、本発明のフィルムは、比重が1未満であるので、PETボトルのラベルとして用いた場合には、容器と水中分離ができるため、リサイクル性に優れるという利点もある。

【実施例1】

【0050】

次に実施例をもって本発明を更に説明するが、本発明はこれらの例に限定されるものではない。

【0051】

実施例1～6及び比較例1～5

(イ) 熱収縮性多層フィルムに用いた成分

成分(a)：表1に示すとりのビニル芳香族炭化水素-共役ジエンブロック共重合体を用いた。

【0052】

【表 1】

重合体	単量体単位の割合 (質量%)	ブロック率 (質量%)
a 1	ブタジエン 1 8	7 2
	スチレン 8 2	
a 2	ブタジエン 2 6	7 6
	スチレン 7 4	
a 3	ブタジエン 5 4	8 0
	スチレン 4 6	
a 4	ブタジエン 4	9 0
	スチレン 9 6	

成分 (b) : 表 2 に示すとおりのビニル芳香族炭化水素系重合体を用いた。

【0053】

【表 2】

重合体	重合体構造	単量体単位の割合 (質量%)
b 1	ポリスチレン	スチレン 1 0 0
b 2	スチレン-メタクリル酸 共重合体	メタクリル酸 1 0
		スチレン 9 0
b 3	スチレン-n-ブチルアクリレート 共重合体	n-ブチルアクリレート 2 0
		スチレン 8 0
b 4	スチレン-メチルメタクリレート 共重合体	メチルメタクリレート 2 2
		スチレン 7 8
b 5	スチレン-n-ブチルアクリレート- メチルメタクリレート共重合体	n-ブチルアクリレート 1 4
		メチルメタクリレート 7
		スチレン 7 9
b 6	耐衝撃性ポリスチレン	ブタジエン 6
		スチレン 9 4

成分 (c) : 表 3 に示す通りのビニル芳香族炭化水素系重合体を用いた。

【0054】

【表3】

重合体	重合体構造	単量体単位の割合 (質量%)
c 1	スチレン-ブタジエン ブロック共重合体	ブタジエン 22
		スチレン 78
c 2	ポリスチレン	スチレン 100
c 3	スチレン-n-ブチルアクリレート 共重合体	n-ブチルアクリレート 17
		スチレン 83
c 4	スチレン-メチルメタクリレート 共重合体	メチルメタクリレート 12
		スチレン 88
c 5	耐衝撃性ポリスチレン	ブタジエン 7
		スチレン 93
c 6	スチレン-メタクリル酸 共重合体	メタクリル酸 7
		スチレン 93

(ロ) フィルムの製造

表1に示した(a) ビニル芳香族炭化水素-共役ジエンブロック共重合体、表2に示した(b) ビニル芳香族炭化水素系重合体、表3に示した(c) ビニル芳香族炭化水素系重合体を用いて、表4～5に示した各層の原料重合体の配合量(質量部)、層比(%)で熱収縮性多層フィルムを作成した。なお、実施例1～6、比較例1～3及び比較例5については、成分(a)、(b)からなる重合体又は重合体組成物には、発泡剤として化学発泡剤(ハイドロセロールCF-40S:クラリアント社製)を1.5phr添加した。比較例4については、化学発泡剤を添加しなかった。

【0055】

フィルムは、まず各層に対応する重合体又は重合体組成物を別々の押出機で溶融し、Tダイ内で多層化し、厚さ0.4mmのシートを成形した。その後、東洋精機製作所製の二軸延伸装置を用い表4、5に示した延伸温度で5倍に横一軸延伸することによって延伸フィルムを作成した。

【0056】

表4、5に各層の原料重合体の配合量(質量部)、層比(%)とともに物性を示した。

【0057】

なお、フィルムの各物性は下記の方法によった。

(1) ガラス転移温度(T_g)

重合体組成物のガラス転移温度(T_g)は、損失弾性率を以下の手順に従い動的粘弾性法により測定し、そのピーク値から求めた。

(i) 各重合体ペレット(発泡剤を含まない、重合体または重合体組成物そのものである)を200～250℃の条件で加熱プレスし、厚さ0.1～0.5mmのシートを作成した。

(ii) このシートから適当な大きさの試験片を切り出し、23℃、50RH%室内に24時間以上保管した後、下記装置(i)を用いて該試験片である重合体組成物に固有な損失弾性率を温度を変化させながら測定した。

装置(i): レオメトリックス社製 固体粘弾性測定装置 RSA2 (設定温度範囲: 室温～130℃、設定昇温速度: 4℃/分、測定周波数: 1Hz)

(2) 引張弾性率: 上記で作成した延伸フィルムについて、JIS K6871に準拠し、エー・アンド・ディ製テンシロン万能試験機(RTC-1210A)を用いて23℃において非延伸方向の引張弾性率を測定した。

(3) 熱収縮率(%): 70℃の温水中に10秒間浸漬し、次式より算出した。

【0058】

熱収縮率 = $\{(L1 - L2) / L1\} \times 100$ 、

但し、L1: 浸漬前の長さ (延伸方向)、L2: 70℃の温水中に10秒間浸漬した収縮後の長さ (延伸方向)

(4) 自然収縮率: フィルムの自然収縮率は以下の方法で測定した。

【0059】

(i) 熱収縮率を測定した延伸フィルムと同じ条件で作製した延伸フィルムから縦方向が約75mm、横方向 (延伸方向) が約400mmの試験片を切り出した。

【0060】

(ii) この試験片の横方向に300.0mm間隔の標線を付けた。

【0061】

(iii) 延伸フィルムを40℃の環境試験機内で保管した。

【0062】

(iv) 7日の保管後フィルムを取り出し、標線間の距離L (mm) をノギスを用いて0.1mm単位まで測定した。

【0063】

(v) 下記の式により自然収縮率 (%) を算出した。

自然収縮率 = $(300.0 - L) / 300.0 \times 100$

(5) 断熱性: フィルムの断熱性は以下の方法で測定した。

(i) 熱収縮率を測定した延伸フィルムと同じ条件で作製した延伸フィルムから縦方向が90mm、横方向が200mmの大きさに切り出した。

(ii) 円筒部の直径が66mmのアルミ製ボトル缶 (蓋付) にこのフィルムを巻きつけ、70℃で10秒加熱し、フィルム被覆容器を作成した。

(iii) この容器に65℃のお湯を入れた。

(iv) この容器のフィルム部分を持ち、熱さで保持できなくなるまでの時間を下記の段階で評価した。

○: 30秒以上保持できる。

×: 10秒未満しか保持できない。

(6) 印刷性: 75mm×400mmの大きさにフィルムを切り出し、バーコーターでインキ (大日精化製: STR722黄) をフィルム表面に塗布し、下記の段階で評価した。

なお、多層フィルムについては、非発泡層に塗布した。

【0064】

○: 塗布部分の端が直線状になる。

【0065】

×: 塗布部分の端が波打つ。

【0066】

表4、5の結果より、本発明の熱収縮性フィルムは、熱収縮性、耐自然収縮性、断熱性、印刷性に優れることがわかる。

【0067】

【表 4】

		実施例					
		1	2	3	4	5	6
非発泡層 (A層)	配合量 (質量部)	c1 100	c1 90	c1 55	c3 100	c1 85	c1 90
		c5 1.0	c2 10	c3 45	c5 1.2	c4 15	c6 10
			c5 1.5	c5 1.0		c5 1.8	c5 2.0
発泡層 (B層)	配合量 (質量部)	a1 100	a2 40	a1 85	a1 80	a2 50	a1 75
			b3 60	b2 5	b1 10	b5 50	b4 25
				b4 10	b6 10		
層比		A/B/A =1/8/1	A/B/A =1/8/1	A/B/A =1/8/1	A/B =1/9	A/B =1/9	A/B =1/9
B層のTg(°C)		70	70	75	76	76	78
延伸温度(°C)		80	84	85	89	89	90
引張弾性率(MPa)		600	790	730	620	620	640
熱収縮率(%)		24	20	22	18	17	16
自然収縮率(%)		1.4	1.1	1.2	0.9	1.1	0.8
断熱性		○	○	○	○	○	○
印刷性		○	○	○	○	○	○

【0068】

【表 5】

	比較例				
	1	2	3	4	5
非発泡層 配合量 (A層) (質量部)	c1 100 c5 1.0	c1 100 c5 1.0	c1 100 c5 1.0	a1 100	
発泡層 配合量 (B層) (質量部)	a3 100	a4 100	a1 15 b1 85	a1 100	
層比	A/B/A =1/8/1	A/B/A =1/8/1	A/B/A =1/8/1	Aのみ	Bのみ
B層のTg(°C)	57	97	91	70*	70
延伸温度(°C)	74	107	101	80	80
引張弾性率(MPa)	190	850	980	1400	420
熱収縮率(%)	32	4	8	26	24
自然収縮率(%)	4.0	0.6	0.8	1.4	1.3
断熱性	○	○	○	×	○
印刷性	○	○	○	○	×

* A層のTg

【産業上の利用可能性】

【0069】

本発明の熱収縮性多層フィルムは、良好な熱収縮性、耐自然収縮性を有し、かつ断熱性及び印刷性に優れるので、各種の容器を包装する熱収縮性ラベル、熱収縮性キャップシール、包装フィルム等として極めて有用である。

【書類名】要約書**【要約】**

【課題】 良好な収縮性能と耐自然収縮性を有し、かつ断熱性及び印刷性に優れる熱収縮性多層フィルムおよび熱収縮性ラベル及びそれで被覆された容器を提供する。

【解決手段】 下記の (a) を 20～100 質量部、(b) を 0～80 質量部含有する発泡層を少なくとも 1 層と、非発泡熱可塑性樹脂層を少なくとも 1 層有する熱収縮性多層フィルム (但し、(a) と (b) の合計量を 100 質量部とする)。

(a) ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの比が 50～90:50～10 であるブロック共重合体

(b) 下記の (i) 乃至 (i v) から選ばれた少なくとも 1 種のビニル芳香族炭化水素系重合体

(i) ビニル芳香族炭化水素重合体

(i i) ビニル芳香族炭化水素と (メタ) アクリル酸からなる共重合体

(i i i) ビニル芳香族炭化水素と (メタ) アクリル酸エステルからなる共重合体

(i v) ゴム変性スチレン系重合体

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-274418
受付番号	50301169140
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 7月16日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成15年 7月15日
-------	-------------

特願 2 0 0 3 - 2 7 4 4 1 8

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 3 2 9 6]

1. 変更年月日

2 0 0 0 年 1 2 月 4 日

[変更理由]

住所変更

住 所

東京都千代田区有楽町 1 丁目 4 番 1 号

氏 名

電気化学工業株式会社

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.